



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010136601/02, 31.08.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
31.08.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 31.08.2010

(45) Опубликовано: 20.11.2011 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: SU 280858 A, 03.09.1970. SU 1491899 A1,  
07.07.1989. RU 2023758 C1, 30.11.1994.  
CA 556649 A, 29.04.1958. WO 2010057329 A1,  
27.05.2010. US 4062744 A, 13.12.1977. FR  
2411250 A1, 06.12.1977.

Адрес для переписки:

620016, г.Екатеринбург, ул.Амундсена, 101,  
ИМЕТ УрО РАН, нач. отдела патентной и  
изобретательской работы Л.А. Сандлеру

(72) Автор(ы):

Селиванов Евгений Николаевич (RU),  
Нечвоглов Ольга Владимировна (RU),  
Удоева Людмила Юрьевна (RU),  
Чумарёв Владимир Михайлович (RU),  
Мамяченков Сергей Владимирович (RU),  
Лобанов Владимир Геннадьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской академии наук  
Институт металлургии Уральского  
отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН) (RU)

## (54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу переработки сульфидных медно-никелевых сплавов. Способ включает получение медного порошка в виде катодного осадка, никелевого раствора и нерастворимого шлама, концентрирующего серу и благородные металлы. Для этого проводят электрохимическое анодное растворение сплава в водном растворе. При этом анодному растворению подвергают сульфидный медно-

никелевый сплав в виде гранул размером 0.5-5.0 мм, используемый в качестве насыпного анода. Электролиз ведут при анодной плотности тока 20.0-40.0 А/м<sup>2</sup>. В качестве исходного сплава используют никелевый, медно-никелевый фанштейн или белый матт. В качестве неорганической кислоты используют серную кислоту. Техническим результатом является повышение полноты растворения сплавов и перевода серы в элементное состояние. 3 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C22B 15/00* (2006.01)*C22B 23/00* (2006.01)*C22B 11/00* (2006.01)*C25C 1/12* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010136601/02, 31.08.2010**(24) Effective date for property rights:  
**31.08.2010**

Priority:

(22) Date of filing: **31.08.2010**(45) Date of publication: **20.11.2011 Bull. 32**

Mail address:

**620016, g.Ekaterinburg, ul.Amundsena, 101, IMET  
UrO RAN, nach. otdela patentnoj i  
izobretatel'skoj raboty L.A. Sandleru**

(72) Inventor(s):

**Selivanov Evgenij Nikolaevich (RU),  
Nechvoglod Ol'ga Vladimirovna (RU),  
Udoeva Ljudmila Jur'evna (RU),  
Chumarev Vladimir Mikhajlovich (RU),  
Mamjachenkov Sergej Vladimirovich (RU),  
Lobanov Vladimir Gennad'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut  
metallurgii Ural'skogo otdelenija RAN (IMET  
UrO RAN) (RU)**

**(54) PROCEDURE FOR PROCESSING SULPHIDE COPPER-NICKEL ALLOYS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: procedure consists in production of copper powder in form of cathode sediment, nickel solution and non-soluble slag concentrating sulphur and precious metals. For this purpose alloy is subjected to electro-chemical anode dissolving in water solution. Also, sulphide copper-nickel alloy in form of granules of size 0.5-5.0 mm used as bulk

anode is subjected to anode dissolving. Electrolysis is performed at anode density of current 20.0-40.0 A/m<sup>2</sup>. As source alloy there is used nickel, copper-nickel matte or white matte. Sulphuric acid is used as non-organic acid.

EFFECT: increased completeness of alloy dissolving and transition of sulphur into elementary state.

4 cl, 1 tbl, 3 ex

Изобретение относится к металлургии цветных металлов и может быть использовано для электрохимической переработки сульфидных медно-никелевых сплавов, например медно-никелевых штейнов и фاینштейнов, а также других сульфидных промежуточных продуктов, получаемых из медных и никелевых руд.

Известен способ электролитической переработки сульфидного медно-никелевого материала с получением катодного никеля в ваннах с нерастворимыми анодами. Медно-никелевый штейн, содержащий 10-15% железа, или медно-никелевый фاینштейн с 1,5-5% железа, непосредственно из конвертера разливают в изложницы и охлаждают в определенном температурном режиме. Аноды подвергают электрохимическому растворению в сернокислом растворе при плотности тока 600-1000 А/м<sup>2</sup>. Содержащиеся в сульфидном сплаве медь, никель, железо и кобальт переходят в раствор и затем выделяются на катоде меди в виде металлического порошка. В анодном шламе остаются элементная сера и драгоценные металлы.

Электролит является общим для обеих групп ванн и циркулирует в замкнутом цикле по направлению из катодного пространства никелевых ванн в анодное и далее в медные ванны, откуда его направляют в очистное отделение и затем возвращается в катодное пространство никелевых ванн. Возможность электрохимического разделения меди и никеля определяется разностью потенциалов выделения меди и никеля, а также величиной перенапряжения водорода в условиях проведения процесса. Для получения медного порошка с минимальным содержанием никеля необходимо поддерживать в прикатодном пространстве концентрацию свободной серной кислоты порядка 10-12 г/дм<sup>3</sup>. В результате растворения анодов получают три продукта: медный порошок, осаждаемый на катоде, никелевый раствор и анодный шлак, в котором остаются элементарная сера и драгоценные металлы (Чижилов Д.М., Гурович Н.А., Устинский Б.З., Гуляницкая З.Ф. и др. Авт. свид. №158074. - Бюл. изобр., 1963, №20).

Способ не нашел широкого применения, так как является трудоемким и требует большого расхода электроэнергии: для получения анодов расплав медно-никелевого штейна перегревают до температуры 1200-1300°C, разливают в изложницы и охлаждают со скоростью 50-75°C в час; при электролизе сульфидных анодов возможно их разрушение и замыкание; после электролиза количество анодных остатков достигает 10% от массы исходных электродов, что ведет к снижению прямого извлечения металлов в раствор и серы в элементное состояние до 90%.

Известен способ электролитического рафинирования никелевого фاینштейна. Сульфидные аноды на заводе Томпсон содержат 76% Ni; 2,6% Cu; 0,5% Co; 0,5% Fe и 20% S. Подготовка сульфидных анодов перед электролизом включает разливку фاینштейна непосредственно из конвертера в чугунные изложницы, помещенные в теплоизолируемые формы для медленного охлаждения и уменьшения растрескивания отливок. Электролиз ведут в сульфат-хлоридном электролите (60-65 и 40-50 г/л Ni соответственно) с добавлением хлористого натрия (100 г/л) и борной кислоты (20 г/л) при рН в пределах 3,5-4,5 и температуре 50-60°. Анодная плотность тока 200 и 135 А/м<sup>2</sup>, а напряжение на ванне 3-5 и 3,7 В. Из получаемого анодного шлама извлекают элементарную серу, а остаток направляют на получение концентрата платиноидов. (L.S.Renzoni. W.V.Barker. Canad. Patent, 1958, N 556649; W.W.Spence, W.R.Cook. Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1964, 57, N 631, 1181; W.W.Spence, W.R.Cook. Trans. Canad. Inst. Mining and Metallurgy, 1964, 67, 257.)

Недостатками способа является то, что подготовка к электролизу литых сульфидных анодов требует специальных режимов охлаждения, ведущих к увеличению

энергетических затрат. Ограничения по составу анодов (содержание меди до 3,5%) сдерживает распространение способа на другие предприятия. Как и в предыдущем случае, количество анодных остатков после электролиза достигает 10% от массы исходных электродов, что ведет к снижению прямого извлечения металлов в раствор и  
5 серы в элементное состояние до 90% и ниже.

Известен способ переработки медно-никелевого фанштейна, согласно которому отлитый в аноды фанштейн, содержащий 50% меди, 25% никеля, 22% серы, 2,5% железа и 0,7% кобальта, подвергают электрохимическому растворению в двух группах  
10 электролизных ванн - медной и никелевой - с применением водного сульфатного хлорсодержащего электролита ( $40-60 \text{ г/дм}^3 \text{ Cl}^-$ ), при этом состав электролита на протяжении всего цикла переработки поддерживают постоянным независимо от состава перерабатываемого сырья. Анодная плотность тока в никелевых ваннах составляет  $290 \text{ А/м}^2$ , в медных -  $670 \text{ А/м}^2$ . В результате действия постоянного  
15 электрического тока в никелевой ванне на катоде осаждается электролитный никель, а на аноде происходит растворение содержащихся в фанштейне металлов и образование анодного шлама, содержащего 50-60% серы. В медной группе ванн анодом служит также фанштейн, а в качестве катодов используют медную основу,  
20 при этом перешедшая в раствор медь вместе с той, которая накопилась в анолите никелевых ванн, осаждается на катоде в виде медного порошка (Чижилов Д.М., Плигинская Л.В., Гуляницкая З.Ф и др. Авт. свид. №280858, МПК C22d 1/00, опубл. 03.09.1970).

Недостатком способа является то, что процесс связан с образованием большого количества оборотных продуктов в виде остатков от электролиза, обломков, литейных приливов и т.д. Способ не нашел широкого применения, так как низкая механическая прочность крупных анодов приводит к нарушению технологического  
25 режима процесса. Разрушение сульфидных анодов, направляемых на электролиз, связано с неравномерностью их структуры, флуктуациями по размеру и составу фаз, а также особенностями распределения тока и напряжения как в ванне, так и внутри анода. Другими недостатками способа являются высокий расход электроэнергии и  
30 низкие выходы по току, связанные с пассивацией анодов и их неполным растворением.

Техническим результатом заявляемого способа является повышение полноты растворения анодов и перевода серы в элементное состояние, сокращение расхода  
35 электроэнергии за счет уменьшения затрат на переработку анодных остатков, образующихся из-за неполного растворения литых анодов, и перенапряжения на анодах, зависящего от толщины пассивирующего слоя на частицах сульфидов.

Указанный технический результат достигается тем, что в способе переработки сульфидных медно-никелевых сплавов, включающем электрохимическое анодное  
40 растворение с получением медного порошка в виде катодного осадка, никелевого раствора и нерастворимого шлама, концентрирующего серу и благородные металлы, согласно изобретению анодному растворению подвергают сульфидный медно-  
45 никелевый сплав в виде гранул размером 0,5-5,0 мм, используемый в качестве насыпного анода, а процесс ведут при анодной плотности тока  $20,0-40,0 \text{ А/м}^2$ .

При этом в качестве исходного сплава используют никелевый, медно-никелевый фанштейн или белый матт, которые предварительно подвергают водной грануляции  
50 из расплавленного состояния. В качестве неорганической кислоты используют серную кислоту.

Использование в качестве анода гранулированного сульфидного медно-никелевого сплава повышает его реакционную способность и способствует интенсификации

электрохимических реакций, это связано с тем, что при высоких скоростях охлаждения сульфидного расплава предотвращается выделение металла в отдельную фазу, а крупность сульфидных фаз в гранулах размером 0,5-5,0 мм не превышает 0,01 мм. Экспериментально установленный оптимальный размер направляемых на электролиз гранул сплава определен в пределах 0,5-5,0 мм. Выход за указанные пределы ведет к снижению показателей электролиза сульфидного сплава. Так, при использовании гранул размером менее 0,5 мм повышается вероятность химического взаимодействия сульфида с кислотой. Верхний предел обусловлен формированием на поверхности гранул пассивирующей пленки, большая толщина которой приводит к дополнительному падению напряжения в ней и росту энергозатрат на процесс. В обоих случаях снижается содержание серы в шламе и повышается цветных металлов, что отрицательно влияет на прямое извлечение металлов в раствор и перевод серы в элементное состояние.

Оптимальная плотность анодного тока для предлагаемого процесса установлена в интервале 20-40 А/м<sup>2</sup>. При меньшей плотности тока снижается производительность процесса, а при большей - происходит пассивация анода, снижаются показатели выхода по току и увеличивается расход электроэнергии.

Согласно экспериментально установленным данным, электролиз гранулированного сульфидного сплава сопровождается насыщением раствора ионами металлов, выделением меди на катоде и шламообразованием. Анодный выход по току ( $\eta_a$ ) определяется из затрат на окисление металлических и сульфидных составляющих фаз сплава с образованием элементной серы, а также кислорода:

$$\eta_a = \eta_{Cu} + \eta_{Ni} + \eta_S + \eta_O = 100\%.$$

Эффективный анодный выход по току принят как:

$$\eta_{эф} = \eta_{Cu} + \eta_{Ni} + \eta_S.$$

В интервале плотностей тока 20-40 А/м<sup>2</sup> электролиз идет без значительных диффузионных затруднений, вызываемых пассивацией поверхности и градиентом концентраций, поэтому скорость электрохимического растворения сульфидов не изменяется в ходе эксперимента, а плотность тока прямо пропорциональна скорости электрохимической реакции.

Наличие развитой реакционной поверхности у гранулированного сульфидного сплава дает возможность вести электролиз при низких плотностях тока (менее 40 А/м<sup>2</sup>) с достижением анодного выхода по току по сере до 70%. При плотности тока менее 40 А/м<sup>2</sup> скорость окисления исходных фаз сплава сопоставима со скоростью растворения промежуточных продуктов, формирующих пассивирующий слой. При таких условиях электролиз гранулированного сплава протекает без накопления в шламе промежуточных фаз, что повышает содержание в нем серы и драгоценных металлов.

Увеличение плотности тока выше 40 А/м<sup>2</sup> не только повышает скорость анодного окисления сульфидов цветных металлов, но и напряжение на электродах. При повышенном напряжении интенсифицируется побочный процесс разложения воды. В связи с этим, анодные выходы по току по меди, никелю, а также  $\eta_{эф}$ , проходя через максимум, снижаются.

При плотностях тока менее 20 А/м<sup>2</sup> снижается скорость окисления гранулированного сплава, что снижает производительность электролизера.

Так при среднем размере гранул 2,5 мм и плотности тока 40 А/м<sup>2</sup>, на 1 кг сульфидного сплава подается ток, равный 23 А. Для сравнения: при использовании

литых анодов при плотности тока  $1000 \text{ А/м}^2$  на 1 кг сплава подается ток, равный 1,5 А. Увеличение крупности гранул сульфидного сплава до 5 мм ведет к снижению токовой нагрузки на 1 кг сплава в 2,3 раз. При снижении плотности тока до  $20 \text{ А/м}^2$  при электролизе гранул размером 5 мм на каждый килограмм сульфидного сплава  
 5 будет подаваться ток, близкий к рассчитанному для литых анодов. Поэтому при электролизе сульфидных гранул размером более 5 мм при плотности тока менее  $20 \text{ А/м}^2$  преимущества предлагаемого способа теряются.

Примеры осуществления способа по данным испытаний

10 Пример 1.

Медно-никелевый сульфидный сплав, в качестве которого взят фاینштейн, содержащий (мас.%): 25,5 Ni, 48,0 Cu, 0,7 Co, 3,2 Fe, 20,8 S, расплавляли при температуре  $1200^\circ\text{C}$  и гранулировали на установке для водной грануляции. Гранулы  
 15 (масса  $m_n$  от 100 до 400 г) размером 0,5-2,5 мм загружали в электролизер. Подвод тока к гранулированному фاینштейну осуществлен через пластину из платинированного титана (анод). Катодом служила пластина нержавеющей стали. Анодное пространство отделено от катодного мешочным фильтром. Анодная плотность тока определена как отношение подводимого тока к поверхности загружаемых гранул. При определении  
 20 анодной плотности тока принято, что все гранулы имеют сферическую форму. Эксперименты проведены при варьировании анодной плотности тока ( $i_a$ ) от 10 до  $85 \text{ А/м}^2$ , катодной ( $i_k$ ) -  $300\div 600 \text{ А/м}^2$  и напряжении на электродах  $1,4\div 3,8 \text{ В}$ . Значения  $i_a$  варьировали изменением силы тока и массы навески ( $m_n$ ). В качестве исходного  
 25 электролита взят 1М водный раствор серной кислоты. Эксперименты проведены без циркуляции и без очистки электролита. Результаты экспериментов приведены в таблице.

Согласно проведенным экспериментам, электролиз гранулированного фاینштейна сопровождается насыщением раствора ионами металлов, выделением меди на катоде  
 30 и шламообразованием. Величина эффективного анодного выхода по току колеблется в пределах 14,5-115,2%. Пояснить расчетное значение анодного выхода по току свыше 100% можно основываясь на данных о переходе в раствор меди в одновалентном состоянии. При плотности тока  $40 \text{ А/м}^2$  и напряжении на  
 35 электродах 3,0 В (опыт 3) отмечено снижение значений  $\eta_{\text{эф}}$ . Существенное снижение  $\eta_{\text{эф}}$  имеет место при плотности тока  $85 \text{ А/м}^2$  и напряжении 3,8 В (опыт 4), что отвечает большей доле электричества, расходуемого на разложение воды.

Катодный выход по току для меди находится в пределах от 4,2 до 53,4% в  
 40 зависимости от условий электролиза. Низкие значения катодного выхода по току также обусловлены повышенной плотностью тока и напряжением на электролизере. В результате электролиза выделены: медный порошок, содержащий не менее 99,5% Cu и не более 0,29% Ni; 0,008% Fe; 0,001% Co; 0,008% S и раствор с  $28,9 \text{ г/дм}^3$  Ni; 1,88 Cu; 4,15 Fe; 0,71 Co;  $24,5 \text{ г/дм}^3$  S. Для поддержания постоянного состава электролита  
 45 необходима его очистка от примесных металлов с последующим никелевым электролизом и получением катодного никеля.

Анодный шлам электролиза содержал, %: 80,9 S, 9,7 Ni, 2,8 Cu. Отгонку элементной серы из шлама осуществляли его нагревом до  $300^\circ\text{C}$ .

50 Пример 2.

Медно-никелевый сульфидный сплав, в качестве которого взят фاینштейн, содержащий цветные металлы %: 25,5 Ni, 48,0 Cu, 0,7 Co, 3,2 Fe, 20,8 S, а также благородные, г/т: 495 Pt, 2380 Pd, 380 Ag; 68 Au, плавил при температуре  $1200^\circ\text{C}$  и

гранулировали на установке для водной грануляции. Гранулы размером 2,5-5,0 мм загружали в электролизер в количестве 400 г. Методика эксперимента аналогична примеру 1. Эксперимент проведен при анодной ( $i_a$ ) плотности тока 20 А/м<sup>2</sup>, катодной ( $i_k$ ) - 500 А/м<sup>2</sup> и напряжении на электродах 2,5 В.

В результате электролиза получены: медный порошок, содержащий, %: не менее 99, 3 Cu и не более 0,53 Ni, 0,044 Fe, 0,015 Co, 0,091 S; раствор, содержащий, г/дм<sup>3</sup>: 28,9 Ni, 1,88 Cu, 4,15 Fe, 0,71 Co, 24,5 S. Анодный шлам электролиза содержал, %: 80,9 S; 9,7 Ni; 2,6 Cu. Благородные металлы на 95% перешли в шлам. Выделение элементной серы из шлама осуществлено путем ее избирательного растворения в органическом растворителе. Выделенная из растворителя сера содержала не менее 99,5% S. После отделения из шлама элементной серы получен концентрат драгоценных металлов, пригодный для переработки известными способами. Расход электроэнергии на электролиз составил 2250 кВт-час на 1 тонну фанштейна.

### Пример 3.

Никелевый сульфидный сплав, в качестве которого взят фанштейн, содержащий цветные металлы %: 74,3 Ni, 3,2 Cu, 0,3 Co, 0,1 Fe плавил при температуре 1200°C и гранулировали на установке для водной грануляции. Гранулы размером 2,5-5,0 мм загружали в электролизер в количестве 200 г. Методика эксперимента аналогична примеру 1. Эксперимент проведен при анодной ( $i_a$ ) плотности тока 20 А/м<sup>2</sup>, катодной ( $i_k$ ) - 500 А/м<sup>2</sup> и напряжении на электродах 2,2 В.

В результате электролиза получены: никелевый катодный осадок, содержащий, %: 26,95 Cu и 72,6 Ni; раствор, содержащий, г/дм<sup>3</sup>: 77,62 Ni, 0,023 Cu, 0,09 Fe, 0,17 Co, 50,8 S. Анодный шлам электролиза содержал, %: 53,3 Ni; 1,2 Cu; 0,14 Fe; 0,2 Co; 39,1 S. Расход электроэнергии на электролиз составил 6 кВт-час на 1 тонну фанштейна.

Во всех приведенных примерах достигнуто практически полное растворение сульфидных сплавов, без образования остатков анодов, характерных при проведении процесса по представленным аналогам. В связи с тем, что достигнуто практически полное растворение сульфидного сплава, степень перехода серы в элементное состояние достигает 98%.

Предлагаемый способ электролиза сульфидного медно-никелевого сплава с использованием его в качестве насыпного анода позволяет перерабатывать сульфидные никелевые и медно-никелевые фанштейны, штейны и белый матт с широким колебанием составов Cu/Ni от 0,05 до 2,5; обеспечивает получение медного порошка в виде катодного осадка, раствора никеля и анодного шлама, концентрирующего драгоценные металлы и элементную серу. Способ обеспечивает переработку гранулированного сульфидного сплава без образования анодных остатков, сколов и побочных продуктов, связанных с неполным растворением и хрупкостью электродов из литых сульфидных сплавов. Средний расход электроэнергии на растворение 1 т фанштейна при электролизе литых анодов составляет 3720 кВт-час, а при электролизе гранулированного фанштейна - 2250 кВт-час.

Результаты электролиза гранулированного медно-никелевого фанштейна								
№ опыта	$m_n$ , г	$i_a$ , А/м <sup>2</sup>	$i_k$ , А/м <sup>2</sup>	U, В	$\eta^a_s$ , %	$\eta^a_{Cu}$ , %	$\eta^a_{Ni}$ , %	$\eta^k_{Cu}$ , %
1	400	10,0	300	1,4	68,8	22,3	19,7	37,7
2	400	20,0	600	2,4	54,3	23,8	12,9	42,3
3	200	40,0	450	3,0	46,9	27,0	8,1	41,5
4	100	85,0	500	3,8	8,24	5,42	0,8	4,2

## Формула изобретения

5 1. Способ переработки сульфидных медно-никелевых сплавов, включающий электрохимическое анодное растворение сплава в водном растворе неорганической кислоты с получением медного порошка в виде катодного осадка, никелевого раствора и нерастворимого шлама, концентрирующего серу и благородные металлы, отличающийся тем, что анодному растворению подвергают сульфидный медно-  
10 никелевый сплав в виде гранул размером 0,5-5,0 мм, используемый в качестве насыпного анода, а процесс ведут при анодной плотности тока 20,0-40,0 А/м<sup>2</sup>.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве сульфидного медно-никелевого сплава используют никелевый, медно-никелевый фанштейн или белый матт.

15 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что сульфидный медно-никелевый сплав предварительно расплавляют и подвергают водной грануляции.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве неорганической кислоты используют серную кислоту.

20

25

30

35

40

45

50